

吸热型碳氢燃料的核磁共振和色谱/质谱分析及热力学性质

方文军* 雷群芳 林瑞森

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘 要 测定两种吸热型碳氢燃料的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱,从 NMR 等实验数据计算得到平均分子结构参数。以基团贡献法为桥梁,总结定量结构-性能关系,从 NMR 结构信息预测了燃料的蒸发焓和燃烧焓,与热力学实验结果吻合良好。用 GC/MS 分析燃料的化学组成,检出主要由脂肪烃、芳烃和环烷烃 3 类构成的 60 余种烃类化合物,为吸热型碳氢燃料的结构和特性表征以及燃料的开发提供重要信息。

关键词 吸热型碳氢燃料,核磁共振,色谱/质谱,基团贡献法,热力学性质,定量结构-性能关系

1 引 言

吸热型碳氢燃料^[1,2]是为满足将来高超音速飞行需要而研制的一类新型燃料。它既作冷却剂又作燃料,可以提高能量利用率,减少飞行器的负载,具有很高的商业和军事应用前景,有关基础研究受到重视^[3,4]。从根本上讲,燃料的性能取决于化学组成和结构。但由于吸热型碳氢燃料组分极其复杂,有关组成分析及其与性能关系的研究报道很少。核磁共振(NMR)、色谱(GC/LC)和质谱(MS)等可以较好地用于复杂体系的组成分析^[4~6]。本实验通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 GC/MS 等手段,研究吸热型碳氢燃料的平均分子结构和主要化学成分,获得重要的微观结构参数,并与宏观热力学性质联系起来,研究组成-结构-性能间的定量关系(QSPR),为吸热型碳氢燃料的性能衡量、研制开发及飞行器冷却系统和发动机燃油系统的模拟设计提供基础信息。

2 实验部分

2.1 试样及其性质测定

采用 FY-II 型实沸点蒸馏仪切割原油,获得不同沸点范围的馏分油。蒸馏柱和蒸馏釜为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢材质,柱内径 36 mm,内填 $\Phi 4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ θ 型网环填料,填料高度 600 mm,理论塔板数 16,釜容积 10 dm³。分别在常压、残压 13.33 kPa 和残压 1.33 kPa 下,切取沸点 < 200 °C、200~300 °C 和 300~400 °C 馏分油,经过精制和调配获得吸热型碳氢燃料试样。用 Anton Paar DMA55 数字密度计测定密度;用 CL-II 型沸点仪^[7]测定沸点;用阿贝折光仪测定折射率;用 QX-08 型 VPO 测定仪测定相对分子质量;用 GR3500 型氧弹热量计测定燃烧焓;用 EA1110 型元素分析仪测定碳、氢含量;用拟静态法测定^[7]蒸气压,通过关联蒸气压数据获得蒸发焓和蒸发熵。

2.2 NMR 测定

采用 Bruker Avance DMX500 型超导核磁共振波谱仪,以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标,分别测定 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱。

2.3 GC/MS 分析

采用 HP6890/5973 GC/MS 气相色谱/质谱联用仪,配备分流/不分流进样口,四极杆质谱,250 L 涡轮分子泵。色谱条件:HP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱;载气为高纯氦气,流速 1.0 mL/min,无分流进样,进样量为 0.1 mL,溶剂延迟 2 min。进样口温度 250 °C,接口温度 280 °C,柱温 60 °C,保持 2 min,以 10 °C/min 速率升至 280 °C,保持 2 min;质谱条件:离子源为 EI 源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,扫描范围 35~450 amu。化合物鉴定:根据质谱信息,应用 NIST98.L 数据库,根据置信度或相似度确定化合物的结构,按峰面积归一化法计算相对含量。

2003-03-20 收稿;2003-10-09 接受

本文系国家“863”项目(863-2)和浙江省分析测试基金(No. 03101)资助项目

3 结果与讨论

3.1 燃料的热力学性质

表征吸热型碳氢燃料特征的基本物性列于表 1。在温度 T 为 384~472 K 范围内,测定两种燃料的蒸气压 P (8.8 ~102 kPa,各 22 个数据点),将 P (kPa) 与 T 用 Antoine 方程: $\ln(P) = A - B/(T/K - C)$ 进行最小二乘法回归,结果为:燃料 1: $A_1 = 14.736; B_1 = 4.5317 \times 10^3; C_1 = 23.622$ 。燃料 2: $A_2 = 14.755; B_2 = 4.5565 \times 10^3; C_2 = 22.114$ 。根据 Clausius-Clapeyron 方程和 Antoine 方程常数可以计算不同温度下的蒸发焓和蒸发熵。以 $\ln P$ 对 $1/T$ 进行直线关联,求得实验温度范围内的平均蒸发焓分别为 42.23 和 42.15 kJ/mol。

表 1 吸热型碳氢燃料的基本物性

Table 1 Fundamental physical properties of endothermic hydrocarbon fuels

性质 Property	燃料 1 Fuel 1	燃料 2 Fuel 2	性质 Property	燃料 1 Fuel 1	燃料 2 Fuel 2
密度 d (20 °C) (g/cm ³) Density	0.8056	0.8044	燃烧焓 ΔH_c (kJ/g) Combustion enthalpy	- 47.52	- 47.53
沸点 T_b (K) Boiling point	50.0 kPa 442.30 101.3 kPa 471.52	442.34 471.62	蒸发焓 Vaporization enthalpy ΔH_{vap}^m (kJ/mol)	50.0 kPa 42.05 101.3 kPa 41.76	41.97 41.70
折射率 n_D Refractive Index	20 °C 1.4470 70 °C 1.4274	1.4462 1.4268	蒸发熵 Vaporization entropy ΔS_{vap}^m (J/(K·mol))	50.0 kPa 95.07 101.3 kPa 88.55	94.89 88.42
碳含量 C % Content of carbon	84.78	84.81	相对分子质量 M Relative molecular mass	173.2	171.1
氢含量 H % Content of hydrogen	14.64	14.85			

3.2 ¹H和¹³C NMR谱的分析

3.2.1 NMR谱的归属与结构参数计算 图 1 和图 2 分别示出燃料 1 的¹H 和¹³C NMR 谱。实验结果表明:¹H NMR 谱中吸收峰集中在化学位移 δ ($\times 10^{-6}$) 为 0.5~1.0、1.0~2.0、2.0~3.0 和 6.60~8.15 的几个区域。4.0~6.0 区域没有吸收峰,说明未检测到烯烃。在¹³C NMR 谱中,吸收峰集中在 δ ($\times$

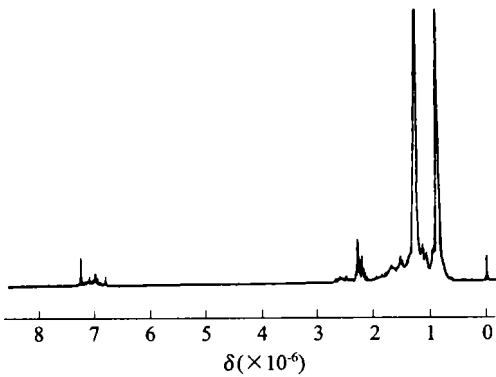


图 1 吸热型碳氢燃料 1 的¹H NMR 谱
Fig.1 ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum of endothermic hydrocarbon fuel 1

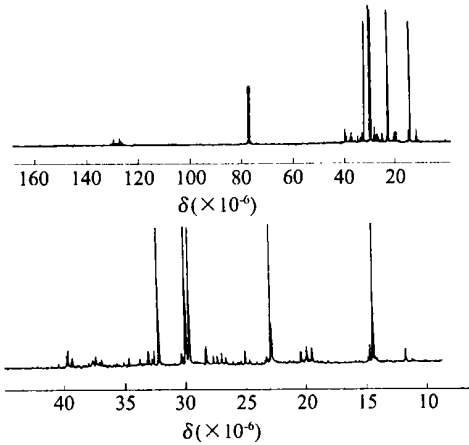


图 2 吸热型碳氢燃料 1 的¹³C NMR 谱
Fig. 2 ¹³C NMR spectrum of endothermic hydrocarbon fuel 1

10^{-6}) 为 10~55 和 110~150 两个区域,也表明只含烷烃和芳烃。由于吸热型碳氢燃料组成非常复杂,不同类别氢或碳的化学位移有一定交叉重叠,我们参照文献[8~10]归属,各类氢和碳原子的相对百分含量见表 2,符号及其含义同文献。

假设吸热型碳氢燃料平均分子式为 C_nH_m ,则每一个平均分子中,含有芳氢数 $N_{AH} = m \times H_{aro}$ 、芳碳数

$N_{AC} = n \times C_{aro}$ 、**烷氢数** $N_{LH} = m \times H_{ali}$ 和**烷碳数** $N_{LC} = n \times C_{ali}$, **烷链的碳、氢质量比为** $f = \frac{12\ n \times C_{ali}}{m \times H_{ali}}$ 。

由¹³C NMR 谱有^[9]:

$$f = 12 \times C_{ali} / [3(CH_3 + CH_{3a}) + 2(CH_2 + CH_{2a}) + (CH + CH_a)]$$

(1)

表 2 吸热型碳氢燃料中的氢、碳原子相对含量

Table 2 Relative contents of hydrogen and carbon atoms on different positions in endothermic hydrocarbon fuels

H 类型 Hydrogen type	化学位移 Chemical shift $\delta(\times 10^{-6})$	相对含量 Relative content (%)		C 类型 Carbon type	化学位移 Chemical shift $\delta(\times 10^{-6})$	相对含量 Relative content (%)	
¹ H NMR		Fuel 1	Fuel 2	¹³ C NMR		Fuel 1	Fuel 2
H _{aro}	9.0~6.0	2.35	1.70	C _{aro}	145~115	6.79	4.58
H _{ol}	6.0~4.0	0.00	0.00	C _{ali}	55.0~10.0	93.21	95.42
H _{ali}	4.0~0.4	97.65	98.30	CH ₃	10.0~18.6	11.94	9.98
H _a	4.0~2.0	5.33	3.37	CH _{3a}	18.6~23.0	18.68	17.05
H _b	2.0~1.0	60.00	59.74	CH ₂	23.0~32.5	42.33	44.01
H _y	1.0~0.4	32.32	35.19	CH	32.5~34.6	5.40	6.59
				CH _{2a}	34.6~42.7	11.49	14.58
				CH _a	42.7~55.0	3.36	3.21

于是可以解得平均分子中的碳、氢数量比 n/ m 或重量比 $12\ n/ m$,

$$n/ m = H_{ali} / [3(CH_3 + CH_{3a}) + 2(CH_2 + CH_{2a}) + (CH + CH_a)]$$

(2)

结合相对分子质量为 M , 有 $12\ n + m = M$, 因此容易算出 n 和 m 的值。考虑到芳环上芳氢数与未取代芳碳数相等, 以苯环计, 设取代数为 l , 则有:

$$(6 - l) / 6 = N_{AH} / N_{AC}$$

(3)

由式(3)可以算出 l 数值。进一步, 还可以算出每一个平均分子中不同基团的数目:

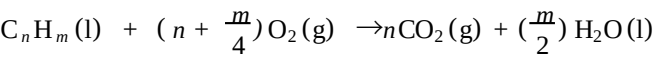
$n_{CH_3} = n \times (CH_3 + CH_{3a})$, $n_{CH_2} = n \times (CH_2 + CH_{2a})$, $n_{CH} = n \times (CH + CH_a)$, $n_{ACH} = N_{AH}$, $n_{AC} = N_{AC} - N_{AH}$ 。结构参数的计算结果列于表 3 中。

表 3 ¹H 和¹³C NMR 测定获得的吸热型碳氢燃料平均结构参数

Table 3 Average molecular parameters calculated for endothermic hydrocarbon fuels from ¹H and ¹³C NMR

参数 Parameter	燃料 1 Fuel 1	燃料 2 Fuel 2	参数 Parameter	燃料 1 Fuel 1	燃料 2 Fuel 2
f	5.371	5.503	l	1.57	1.29
n	12.26	12.12	n_{CH_3}	3.753	3.276
m	26.14	25.66	n_{CH_2}	6.596	7.101
C/ H	5.627	5.669	n_{CH}	1.074	1.188
N_{AH}	0.614	0.436	n_{ACH}	0.614	0.436
N_{AC}	0.832	0.555	n_{AC}	0.218	0.119
N_{LH}	25.52	25.22	$C_n\ H_m$	$C_{12.26}H_{26.14}$	$C_{12.12}H_{25.66}$
N_{LC}	11.42	11.56			

3.2.2 燃烧焓和蒸发焓的预测 碳氢燃料燃烧反应可写为:



该反应焓即为燃烧焓。反应焓可由反应物与生成物的标准生成焓计算, 其中 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 的标准生成焓可以查表, $C_nH_m(l)$ 的标准生成焓用基团贡献法^[6]计算。类似, 常压沸点下的蒸发焓也可用基团贡献法^[6]计算。根据表 3 中的基团数及其相应基团贡献值^[6], 计算得到两种吸热型碳氢燃料的燃烧焓分别为 - 47.39 和 - 47.29 kJ/ g, 蒸发焓分别为 42.65 与 42.75 kJ/ mol, 与实验测定结果符合良好。可见, 结合 NMR 等现代分析测试手段和经典的热力学实验, 通过基团贡献法把组成复杂的燃料的微观结构与宏观性质联系起来, 可望解决燃料结构与性能关系定量描述的困难。

3.3 GC/ MS 分析结果

GC/ MS 鉴定出 60 余种化合物的相对丰度(见表 4)。由结果可见, 两种燃料组成具有相似性, 主要

表 4 GC/MS 测定的吸热型碳氢燃料中化合物的组成和相对含量
Table 4 Constituent and relative content of compounds in endothermic hydrocarbon fuels by gas chromatography/ mass spectro-
metric (GC/MS) analysis

燃料 1 Fuel 1				燃料 2 Fuel 2			
序号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	含量(%) Content	序号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	含量(%) Content
	链烷烃 Paraffins		73.20		链烷烃 Paraffins		75.89
1	2-甲基辛烷 2-Methyl-octane	C ₉ H ₂₀	0.68	1	2-甲基辛烷 2-Methyl-octane	C ₉ H ₂₀	0.73
2	3-甲基辛烷 3-Methyl-octane	C ₉ H ₂₀	0.74	2	3-甲基辛烷 3-Methyl-octane	C ₉ H ₂₀	0.76
3	壬烷 Nonane	C ₉ H ₂₀	4.48	3	壬烷 Nonane	C ₉ H ₂₀	4.67
4	2-甲基壬烷 2-Methyl-nonane	C ₁₀ H ₂₂	0.88	4	3,6-二甲基辛烷 3,6-Dimethyl-octane	C ₁₀ H ₂₂	2.63
5	3,6-二甲基辛烷 3,6-Dimethyl-octane	C ₁₀ H ₂₂	2.58	5	2-甲基-3-乙基庚烷 2-Methyl-3-ethyl-heptane	C ₁₀ H ₂₂	0.89
6	2-甲基-3-乙基庚烷 2-Methyl-3-ethyl-heptane	C ₁₀ H ₂₂	0.84	6	4-甲基壬烷 4-Methyl-nonane	C ₁₀ H ₂₂	4.49
7	4-甲基壬烷 4-Methyl-nonane	C ₁₀ H ₂₂	4.29	7	3-甲基壬烷 3-Methyl-nonane	C ₁₀ H ₂₂	1.95
8	3-甲基壬烷 3-Methyl-nonane	C ₁₀ H ₂₂	1.92	8	癸烷 Decane	C ₁₀ H ₂₂	8.87
9	癸烷 Decane	C ₁₀ H ₂₂	8.38	9	4-甲基癸烷 4-Methyl-decane	C ₁₁ H ₂₄	2.53
10	4-甲基癸烷 4-Methyl-decane	C ₁₁ H ₂₄	2.82	10	3,7-二甲基壬烷 3,7-Dimethyl-nonane	C ₁₁ H ₂₄	0.46
11	3,7-二甲基壬烷 3,7-Dimethyl-nonane	C ₁₁ H ₂₄	0.44	11	5-甲基癸烷 5-Methyl-decane	C ₁₁ H ₂₄	1.15
12	5-甲基癸烷 5-Methyl-decane	C ₁₁ H ₂₄	1.09	12	2-甲基癸烷 2-Methyl-decane	C ₁₁ H ₂₄	2.11
13	2-甲基癸烷 2-Methyl-decane	C ₁₁ H ₂₄	2.00	13	3-甲基癸烷 3-Methyl-decane	C ₁₁ H ₂₄	0.97
14	3-甲基癸烷 3-Methyl-decane	C ₁₁ H ₂₄	0.93	14	十一烷 Undecane	C ₁₁ H ₂₄	7.60
15	十一烷 Undecane	C ₁₁ H ₂₄	7.01	15	3,7-二甲基癸烷 3,7-Dimethyl-decane	C ₁₂ H ₂₆	0.44
16	3,7-二甲基癸烷 3,7-Dimethyl-decane	C ₁₂ H ₂₆	0.42	16	6-甲基十一烷 6-Methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₆	0.49
17	6-甲基十一烷 6-Methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₆	0.44	17	5-甲基十一烷 5-Methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₆	0.52
18	5-甲基十一烷 5-Methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₆	0.52	18	4-甲基十一烷 4-Methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₆	0.53
19	4-甲基十一烷 4-Methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₆	0.52	19	2-甲基十一烷 2-Methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₆	0.84
20	2-甲基十一烷 2-Methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₆	0.75	20	3,8-二甲基癸烷 3,8-Dimethyl-decane	C ₁₂ H ₂₆	0.66
21	3,8-二甲基癸烷 3,8-Dimethyl-decane	C ₁₂ H ₂₆	0.61	21	十二烷 Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	7.81
22	十二烷 Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	7.44	22	2,4-二甲基十一烷 2,4-Dimethyl-undecane	C ₁₃ H ₂₈	0.48
23	2,4-二甲基十一烷 2,4-Dimethyl-undecane	C ₁₃ H ₂₈	0.43	23	2,9-二甲基十一烷 2,9-Dimethyl-undecane	C ₁₃ H ₂₈	0.63
24	2,10-二甲基十一烷 2,10-Dimethyl-undecane	C ₁₃ H ₂₈	0.55	24	3-甲基十二烷 3-Methyl-dodecane	C ₁₃ H ₂₈	0.61
25	3-甲基十二烷 3-Methyl-dodecane	C ₁₃ H ₂₈	0.51	25	十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	5.51
26	十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	4.81	26	7-甲基十三烷 7-Methyl-tridecane	C ₁₄ H ₃₀	2.07
27	7-甲基十三烷 7-Methyl-tridecane	C ₁₄ H ₃₀	2.00	27	十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	4.48
28	十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	4.00	28	2,6,11-三甲基十二烷 2,6,11-Trimethyl-dodecane	C ₁₅ H ₃₂	1.37
29	2,6,11-三甲基十二烷 2,6,11-Trimethyl-dodecane	C ₁₅ H ₃₂	1.20	29	4,8-二甲基十三烷 4,8-Dimethyl-tridecane	C ₁₅ H ₃₂	0.66
30	4,8-二甲基十三烷 4,8-Dimethyl-tridecane	C ₁₅ H ₃₂	0.62	30	2-甲基十四烷 2-Methyl-tetradecane	C ₁₅ H ₃₂	0.45
31	3-甲基十四烷 3-Methyl-tetradecane	C ₁₅ H ₃₂	0.51	31	3-甲基十四烷 3-Methyl-tetradecane	C ₁₅ H ₃₂	0.52
32	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	2.68	32	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	2.96
33	2-甲基十五烷 2-Methyl-pentadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.61	33	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	2.08
34	3-甲基十五烷 3-Methyl-pentadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.53	34	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0.57
35	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	2.01	35	2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14-Tetramethyl-pentadecane	C ₁₉ H ₄₀	0.51
36	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0.59	36	2,6,10,14-四甲基十六烷 2,6,10,14-Tetramethyl-hexadecane	C ₂₀ H ₄₂	1.89

续表 4(continued Table 4)

燃料 1 Fuel 1				燃料 2 Fuel 2			
序号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	含量(%) Content	序号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	含量(%) Content
37	2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14- Tetramethyl-pentadecane	C ₁₉ H ₄₀	0.55		环烷烃 Naphthenes		6.75
38	2,6,10,14-四甲基十六烷 2,6,10,14- Tetramethyl- hexadecane	C ₂₀ H ₄₂	1.82	1	丙基环己烷 Propyl-cyclohexane	C ₉ H ₁₈	0.93
	环烷烃 Naphthenes		4.73	2	1-甲基-2-丙基环己烷 1-Methyl-2-propyl-cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	0.96
1	丙基环己烷 Propyl-cyclohexane	C ₉ H ₁₈	0.93	3	丁基环己烷 Butyl- cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	1.12
2	1-甲基-2-丙基环己烷 1-Methyl-2-propyl-cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	0.98	4	1-甲基-2-戊基环丙烷 1-Methyl-2-pentyl-cyclopropane	C ₁₀ H ₂₀	0.90
3	丁基环己烷 Butyl- cyclohexane	C ₁₀ H ₂₀	1.07	5	己基环己烷 Hexylcyclohexane	C ₁₂ H ₂₄	0.68
4	己基环己烷 Hexylcyclohexane	C ₁₂ H ₂₄	0.53	6	庚基环己烷 Heptylcyclohexane	C ₁₃ H ₂₆	0.78
5	庚基环己烷 Heptylcyclohexane	C ₁₃ H ₂₆	0.73	7	辛基环己烷 Octyl- cyclohexane	C ₁₄ H ₂₈	0.91
6	环十五烷 Cyclopentadecane	C ₁₅ H ₃₀	0.49	8	环十五烷 Cyclopentadecane	C ₁₅ H ₃₀	0.47
	芳烃 Aromatics		21.43		芳烃 Aromatics		16.14
1	1,4-二甲基苯 1,4-Dimethyl-benzene	C ₈ H ₁₀	0.69	1	1,4-二甲基苯 1,4-Dimethyl-benzene	C ₈ H ₁₀	0.61
2	1,3-二甲基苯 1,3-Dimethyl-benzene	C ₈ H ₁₀	0.52	2	1-乙基-2-甲基苯 1-Ethyl-2-methyl-benzene	C ₉ H ₁₂	0.90
3	1-乙基-2-甲基苯 1-Ethyl-2-methyl-benzene	C ₉ H ₁₂	0.77	3	1-乙基-3-甲基苯 1-Ethyl-3-methyl-benzene	C ₉ H ₁₂	1.21
4	1-乙基-3-甲基苯 1-Ethyl-3-methyl-benzene	C ₉ H ₁₂	1.44	4	1,2,3-三甲基苯 1,2,3-Trimethyl-benzene	C ₉ H ₁₂	1.41
5	1,2,3-三甲基苯 1,2,3-Trimethyl-benzene	C ₉ H ₁₂	1.75	5	1,2,4-三甲基苯 1,2,4-Trimethyl-benzene	C ₉ H ₁₂	2.94
6	1,2,4-三甲基苯 1,2,4-Trimethyl-benzene	C ₉ H ₁₂	3.68	6	1,3,5-三甲基苯 1,3,5-Trimethyl-benzene	C ₉ H ₁₂	1.86
7	1,3,5-三甲基苯 1,3,5-Trimethyl-benzene	C ₉ H ₁₂	2.20	7	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯 1-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.57
8	1-甲基-4-(2-丙烯基)苯 1-Methyl-4-(2-propenyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₂	0.93	8	1-甲基-3-丙基苯 1-Methyl-3-propyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.49
9	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯 1-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.61	9	4-乙基-1,2-二甲苯 4-Ethyl-1,2-dimethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.76
10	1-甲基-3-丙基苯 1-Methyl-3-propyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	1.17	10	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯 1-Methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.91
11	4-乙基-1,2-二甲苯 4-Ethyl-1,2-dimethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.81	11	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.67
12	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯 1-Methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.93	12	1-乙基-2,3-二甲苯 1-Ethyl-2,3-dimethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.78
13	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.69	13	1,2,4,5-四甲基苯 1,2,4,5-Tetramethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.90
14	1-乙基-2,3-二甲苯 1-Ethyl-2,3-dimethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.82	14	1,2,3,5-四甲基苯 1,2,3,5-Tetramethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	1.01
15	1,2,4,5-四甲基苯 1,2,4,5-Tetramethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.95	15	1,2,3,4-四甲基苯 1,2,3,4-Tetramethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.59
16	1,2,3,5-四甲基苯 1,2,3,5-Tetramethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	1.08	16	2,7-二甲基萘 2,7-Dimethyl-naphthalene	C ₁₂ H ₁₂	0.53
17	1,2,3,4-四甲基苯 1,2,3,4-Tetramethyl-benzene	C ₁₀ H ₁₄	0.75				
18	2-甲基萘 2-Methyl-naphthalene	C ₁₁ H ₁₀	0.48				
19	2,6-二甲基萘 2,6-Dimethyl-naphthalene	C ₁₂ H ₁₂	0.43				
20	2,7-二甲基萘 2,7-Dimethyl-naphthalene	C ₁₂ H ₁₂	0.73				

由链烷烃(P)、芳烃(A)和环烷烃(N) 3 类构成,分布在 C₉~C₂₀之间,从这些化合物的分布和相对丰度看,平均值大体在 *n*-C₁₂处,与 NMR 得到的平均结构相吻合。各类化合物中,链烷烃的相对含量分别是

73.2 %和 75.9 %,其中正构烷烃含量很高, $C_9 \sim C_{17}$ 正构烷烃分别占总组分的 41.4 %和 44.5 %, C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 3 种正构烷烃占 22.8 %和 24.3 %,明显高于其它化合物。另外,在两种燃料中都检出了生物标志化合物类异戊二烯烷烃^[11]:2,6,10,14-四甲基十五烷(姥鲛烷)和 2,6,10,14-四甲基十六烷(植烷),植烷的相对含量达到 1.8 %和 1.9 %。芳烃的相对含量分别 21.4 %和 16.1 %,主要是烷基取代苯,有少量一甲基、二甲基萘。在检出的芳烃化合物中,燃料 2 比燃料 1 少 4 种,烷基萘更少。环烷烃的相对含量分别 4.7 %和 6.7 %。可见,烷烃(特别是正构烷烃)是该燃料的主要组分,决定了燃料具有较高的氢含量,较好的蒸发性、燃烧性和热稳定性;一定数量的烷基苯和环烷烃有利于燃料热裂解或催化裂解,又不至于引起严重的结焦。燃料组成的分析对于燃料性能的认识和燃料优化具有实际意义。

References

- 1 Ianovski L S, Moses C. *Endothermic Fuels for Hypersonic Aviation*. Paper Reprinted from AGARD Conference Proceeding 536, Presented at the Propulsion and Energetic Panel 81st Symposium, Italy, 10th-14th May, 1993:441~448
- 2 Edwards T. *Recent Research Results in Advanced Fuels*. Symposium on Structure of Jet Fuels IV, Presented Before the Division of Petroleum Chemistry [A], Inc. 211th National Meeting, American Chemical Society, New Orleans, LA, 1996, 41(2):481~489
- 3 Guo Yongsheng(郭永胜), Jiang Wu(蒋武), Lin Ruisen(林瑞森). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2002, 60:55~59
- 4 Fang Wenjun(方文军), Xian Chunlei(咸春雷), Xu Bin(徐斌), Lin Ruisen(林瑞森). *Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)*, 2002, 30:423~428
- 5 Zhu Xiuhua(朱秀华). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)*, 2002, 30:18~25
- 6 Fang Wenjun(方文军), Xu Bin(徐斌), Yu Qingsen(俞庆森), Lin Ruisen(林瑞森), Wang Guoping(王国平). *Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报)*, 2002, 53:417~421
- 7 Li H R, Han S J, Teng Y. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 113:185~195
- 8 Gupta P L, Dogra P V, Kuchhal R K, Kumar P. *Fuel*, 1986, 65: 515~519
- 9 Michon L, Martin D, Planche J P, Hanquet B. *Fuel*, 1997, 76: 9~15
- 10 Wu Fan(吴帆), Peng Pu(彭朴), Lu Wanzhen(陆婉珍). *Journal of Magnetic Resonance(波谱学杂志)*, 1996, 13: 393~402
- 11 Liang Wenjie(梁文杰). *Petroleum Chemistry(石油化学)*. Dongying(东营):Petroleum University Press(石油大学出版社), 1995: 27~28

Nuclear Magnetic Resonance Determination and Gas Chromatography/ Mass Spectrometric Analysis of Endothermic Hydrocarbon Fuels along with Thermodynamic Property Prediction

Fang Wenjun*, Lei Qunfang, Lin Ruisen

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of two kinds of endothermic hydrocarbon fuels were determined. The average structural parameters were obtained by combined ^1H and ^{13}C NMR and the experimental relative molecular mass. Quantitative structure-property relations (QSPR) between NMR information and vaporization enthalpy or entropy on the basis of group contribution method were used to predict these thermodynamic properties of endothermic hydrocarbon fuels, which were in good agreement with the experimental data. The chemical constituents in endothermic hydrocarbon fuels were analyzed by gas chromatography/mass spectrometric techniques. About 60 different hydrocarbons including paraffins, naphthenes and aromatics were detected in each endothermic hydrocarbon fuel. These results provide an efficient structural description and a fingerprint of these fuels, which are very useful and important to the development of endothermic hydrocarbon fuels.

Keywords Endothermic hydrocarbon fuel, nuclear magnetic resonance, gas chromatography/mass spectrometry, group contribution method, thermodynamic property, quantitative structure-property relation

(Received 20 March 2003; accepted 9 October 2003)